

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0054-04

氧化-絮凝复合床水处理基础研究^{*}

II. 有机物降解的反应动力学

张剑辉, 钟琼燕, 陈卫国, 朱锡海

(中山大学 化学和化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 研究了 3 种含氯有机物在氧化-絮凝复合床 (OFR) 中降解的动力学规律, 测定了必要的动力学参数, 为 OFR 技术降解有机物提供理论指导.

关键词: 氧化-絮凝复合床 (OFR); 动力学研究; 有机氧化物

中图分类号: X 506 **文献标识码:** A

氧化-絮凝复合床 (OFR) 水处理新技术^[1] 基于羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的作用降解有机污染物, 因而适用于各种有机污染物工业废水的处理, 并有其独特的优点. 为减少 OFR 装置的体积、降低设备投资、促进该项技术的工业化、加速其推广应用, 有必要较深入地进行 OFR 羟基自由基氧化反应的基础研究. 据此, 本文选用三氯乙醛 (TCAD)、三氯乙酸 (TCAA) 和五氯苯酚 (PCP) 3 种含氯有机物作为研究对象, 测定了在 10、20、30 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 不同时间的反应速率常数和有机物的去除率, 得到了这 3 种有机物的一系列参数, 从而了解它们在 OFR 装置中降解的动力学规律.

1 实验部分

1.1 实验装置

如图 1 所示的自制玻璃反应器, 规格为 15 cm $\times$ 4 cm $\times$ 10 cm. 降解实验时, 将反应器置入恒温槽中, 控制温度.

1.2 仪器和试剂

752 型紫外可见分光光度计, 上海第三分析仪器厂; 501 超级恒温仪, 上海仪器; KVA 单相 50 Hz 变压器, 上海振化稳压器厂; 半波整流脉冲转换器, 自制. 水合三氯乙醛 (CP), 三氯乙酸 (AR), 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮 (AR), N, N-二甲基甲酰胺 (AR), 磷酸氢二钠 (AR), 磷酸二氢钾 (AR), KOH (AR), 吡啶 (AR).

1.3 分析方法

TCAD 用吡唑酮光度法^[2] 测定, TCAA 用吡啶法^[3] 测定, PCP 用亚甲蓝比色法^[4] 测定.

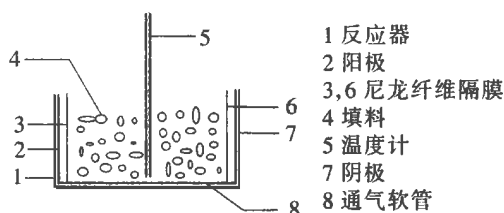


图 1 反应装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of the experimental reactor

* 基金项目: 广东省“九五”攻关 (980324) 资助项目

收稿日期: 1998-12-03 作者简介: 张剑辉, 女, 1972 年生, 研究生.

1.4 实验方法

1.4.1 模拟废水的配制 取一定量的三氯乙醛或三氯乙酸用蒸馏水配成 1 g/L 的储备液, 置于冰箱可稳定 7 d. 使用时用蒸馏水稀释到所需浓度.

称取一定量的五氯苯酚, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液溶解后, 配成 1 g/L 的储备液, 置于冰箱可稳定 7 d. 使用时用蒸馏水稀释到所需浓度.

1.4.2 三氯乙醛处理方法 实验采用粒径为 5~40 目的复合填料; 脉冲电源, 电压 100 V; 电流因溶液浓度的不同在 0.02~0.03 A 的范围内波动, 电极极距 15 cm; 压缩空气压力 0.06 MPa, 使气泡均匀冒出而试液不致溢出反应器; 水样体积 200 mL; 浓度范围为 50~300 mg/L.

用模拟液浸洗反应器中的填料后, 沥干, 再注入一定浓度的模拟液 200 mL. 将反应器放入恒温槽中, 温差小时, 反应体系几分钟可达到所需温度; 温差大时, 约 30 min 可达到所需温度. 反应过程中, 随时控制温度, 首次实验时使反应体系温度始终保持在 (40±1) °C, 通入压缩空气、接通脉冲电源, 进行处理实验. 分别在 0, 2, 5, 10, 20, 30 min 时用移液管取样 8 mL, 过滤, 测溶液吸光度, 从标准工作曲线中求得其浓度分别为 $c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$.

同样条件做其它 5 个浓度的模拟液. 用尝试 (作图) 法确定其反应级数 n 和反应速率常数 k .

最终反应时间的确定是根据文 [5], 反应至少达到的 3 个半衰期或至较高转化率.

去除率 $R = [(c_0 - c_5) / c_0] \times 100\%$. 使反应体系温度为 30 °C 时, 在 0, 2, 5, 10, 20, 30 min 时取样. $T = 20$ °C 时, 在 0, 5, 10, 20, 35, 50 min 时取样. $T = 10$ °C 时, 在 0, 10, 30, 60, 90, 120 min 时取样.

1.4.3 三氯乙酸和五氯苯酚处理方法 条件同 1.4.2, 在 10, 20, 30 和 40 °C 等温度下恒温反应, 并分别在不同反应时间取样, 测定三氯乙酸或五氯苯酚的浓度.

2 结果与讨论

2.1 3 种物质的动力学规律

2.1.1 三氯乙醛 每个不同温度下用不同浓度的模拟液进行实验, 可得到 6 组相对应的 (c, t) 数据, 分别将 $\ln c, 1/c, 1/c^2, \sqrt{c}, 1/\sqrt{c}$ 等对 t 作图, 用 Origin4.1 软件线性回归处理后, 得到一系列的直线, 同时得出直线方程的相关系数 R . 其中, $\ln c - t$ 线性最好, R 在 0.990 0~0.999 5 之间, 可确定三氯乙醛为动力学一级反应, 速率常数为 k .

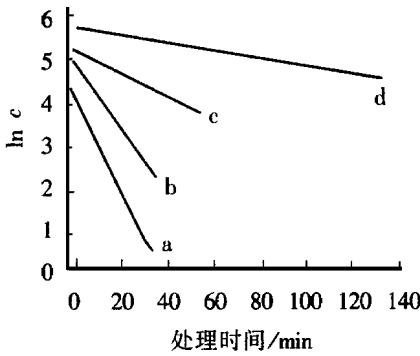
根据过渡态理论公式

$$A = k_B T / \text{hexp} (n \Delta^\ddagger S_m / R), \Delta^\ddagger S_m = R \ln A - R \ln (k_B T / h) - R$$

其中, k_B 为 Boltzman 常数, $k_B = 1.380 6 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为 Planck 常数, $= 6.625 6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$; n 为反应分子数, 对单分子反应, 取 $n=1$; ΔS_m 为活化熵, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 式中 k_B, h, R 为常数, T, A 已知, 可直接计算出 ΔS_m . 不同温度下, 不同浓度的三氯乙醛降解的 $\ln c - t$ 曲线见图 2.

2.1.2 三氯乙酸 用 2.1.1 方法处理数据, 得到一系列 $\ln c - t$ 线 (图 3), $R = 0.989 6 \sim 0.999 7$, 从而确定三氯乙酸为一级反应.

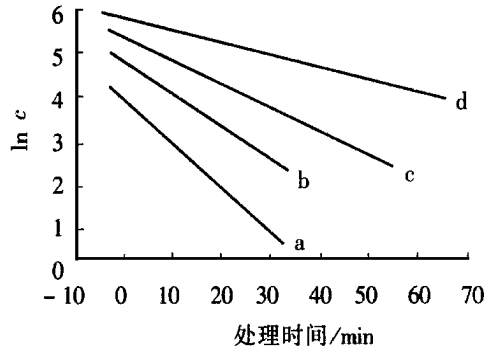
2.1.3 五氯苯酚 用 2.1.1 方法处理数据, 实验结果表明, 较高温度 (40, 30, 20 °C)



a 40 °C, 61.50mg/L; b 30 °C, 126.5mg/L;
c 20 °C, 176.2mg/L; d 10 °C, 300.2mg/L

图 2 三氯乙醛降解的 $\ln c-t$ 曲线

Fig. 2 $\ln c-t$ curve of the degradation



a 40 °C, 53.54mg/L; b 30 °C, 184.2mg/L;
c 20 °C, 209.1mg/L; d 10 °C, 339.9mg/L

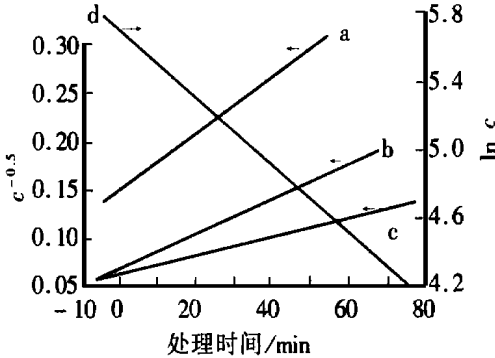
图 3 三氯乙酸降解的 $\ln c-t$ 曲线

Fig. 3 $\ln c-t$ curve of the degradation

时, $1/\sqrt{c}-t$ 线性最好, $R=0.9904\sim0.9992$, 且算出来的速率常数 k 相近, 所以五氯苯酚降解为 $3/2$ 级, 方程符合 $1/\sqrt{c}=1/\sqrt{c_0}+(1/2)kt$, 同时可计算出反应速率常数 k .

当温度低至 10 °C 时, 五氯苯酚的 $\ln c-t$ 直线线性最好, 一级反应的趋势很明显 (图 4). 当温度升高到 45 °C 时, 反应级数变到 2 级.

对于五氯苯酚因温度不同, 反应级数改变的这种动力学行为, 可用林德曼 (Lindemann) 提出的为单分子反应理论基础的时滞 (time-lag) 论^[5] 来进行解释.



a 40 °C, 49.30mg/L; b 30 °C, 207.8mg/L;
c 20 °C, 229.1mg/L; d 10 °C, 301.2mg/L

图 4 五氯苯酚的降解曲线

Fig. 4 The degradation curve of PCP

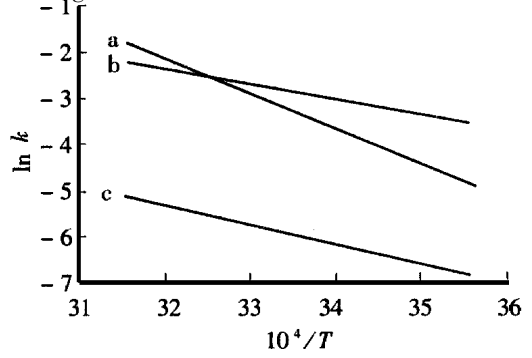


图 5 3 种化合物的 $\ln k-1/T$ 曲线

Fig. 5 $\ln k-1/T$ curve of the compounds

2.2 三氯乙醛和三氯乙酸的活化能、指前因子和活化熵的比较

将三氯乙醛, 三氯乙酸, 五氯苯酚的 k 值取自然对数后, 各得多组 $\ln k \sim 1/T$ 数据, 作图, 得图 5. 由阿累尼乌斯经验公式求得活化能 E_a 和指前因子 A , 其数据见表 1, 再根据过渡态理论公式计算得到活化熵 $\Delta^\ddagger S_m$, 计算值见表 1.

RALPH^[6] 认为, 在污染物含量为 1~50 g/L 的稀水溶液中, 反应速度为三氯乙醛>三氯乙酸, 分析三氯乙酸难于降解的原因, 是没有可被取代的氢原子. 本实验结果表明, 在浓度为 10~350 mg/L 水溶液时, 规律正好相反, 反应速率为三氯乙酸>三氯乙醛, 从两者的活化能也很明显看出这个规律. 这可能是由于两种方式降解的途径不同.

一般来说, 反应活化能在 40~400 kJ/mol 范围之间^[5], 指前因子 A 的值对单分子反应

表 1 3 种化合物的 $\ln k-1/T$ 线性关系数据
Tab. 1 Linear relation between $\ln k$ and $1/T$ of the compounds

化合物	截距	斜率	R	A	$\frac{E_a}{(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}$	$\frac{\Delta^\ddagger S_m}{(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}$
三氯乙醛	22.30	7.623	0.990 0	4.829×10^9	63.377	-9.996
三氯乙酸	8.340	3.335	0.996 7	4.183×10^3	27.724	-126.06
五氯苯酚	8.913	4.424	0.998 5	7.428×10^3	36.866	-213.6

来说, 其数量级为 10^{13} s^{-1} , 但不少反应的 A 值与上述的数量级可以有很大的偏差. OFR 中有机物降解的实质是 $^{\circ}\text{OH}$ 氧化有机物, 经历了自由基反应历程, 从而降低了活化能, 使反应容易进行.

对单分子反应, 如 $\text{A} \rightarrow \text{A}^* \rightarrow \text{P}$, 过渡态的构型与反应物相似, $\Delta^\ddagger S_m$ 的绝对值不会太大. 但实验中, 三氯乙酸活化熵的绝对值却比较大, 这是因为反应是在液相中进行的, 存在溶剂化作用^[7], 即溶质分子或离子和几个溶剂分子产生化学或物理的结合形成一个分子群, 反应物的极性越强与溶剂的溶剂化作用越明显, 活化熵可以有很大的负值. 实验中, 三氯乙酸的极性也很强; 而三氯乙醛的极性要小得多. 由于这个原因, 三氯乙酸的活化熵值比三氯乙醛要小得多.

参考文献:

[1] 朱锡海, 陈卫国, 范娟, 等. 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (4): 80.

[2] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 102.

[3] M 佩塞兹. 有机化合物及药物的比色法和荧光分析法 [M]. 夏锦亮编译. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1989. 326.

[4] 曾兆危. 环境分析化学 [M]. 长沙: 湖南人民出版社, 1974. 168.

[5] 韩德刚. 化学动力学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1987. 101.

[6] RALPH W M. An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration [J]. J Catalysis 1988, 113: 549.

[7] 笛野高之. 基元反应动力学 [M]. 谭辉玲等译编. 重庆: 重庆大学出版社, 1989. 162.

Basic Study on the Oxide-Flocculation Reactor
Technique for the Treatment Wastewater
II. Kinetic of Degradation for Organic Compounds

ZHANG Jian-hui^{*}, ZHONG Qiong-yan, CHEN Wei-guo, ZHU Xi-hai

Abstract: The degradation of trichloroacetaldehyde (TCAD), pentachlorophenol (PCP) and trichloroacetic acid (TCAA) in the oxide-flocculation reactor (OFR) were studied. A sequential parameters were obtained through kinetic experiments which will play a key part in providing theoretical basis for the application of the OFR. It is important in reducing the volume of the reactor, lowering the investment of the instruments and promoting the application of the OFR.

Keywords: oxide-flocculation reactor technique; reaction kinetics; chlorinated organic compounds

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>